1892
Lane Medical Library

Ein Beitrag

zur

Kenntniss der Chebulinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Magisters der Pharmacie

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Wilhelm Adolphi

aus Wenden in Livland.

Ordentliche Opponenten:

Mag. N. Kromer. — Doc. Mag. R. Greve. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1892.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Referent: Professor Dr. G. **Dragendorff.**

Dorpat, den 1. Mai 1892.

Nr. 313. Decan: **Dragendorff.**

Meinem Bruder

Dr. med. Hermann Adolphi

Prosector am anatomischen Institut zu Dorpat

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0139

Mit Veröffentlichung vorliegender Abhandlung schliesse ich mein Studium an hiesiger Hochschule ab. Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, der Alma mater Dorpatensis in tiefster Verehrung meinen warmen Dank für die mir zu Theil gewordene wissenschaftliche Ausbildung auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, unter dessen Leitung und Fürsorge die Arbeit entstand, bitte ich meinen tiefempfundenen Dank anzunehmen.

Dem Assistenten am pharmaceutischen Institut, Herrn Mag. N. Kromer, spreche ich auch an dieser Stelle für vielfache Liebenswürdigkeiten meinen Dank aus.

Einleitung.

Schon häufig ist die Gerbsäure der Myrobalanen, der Steinfrüchte von Terminalia chebula, Gegenstand der Untersuchung gewesen. Erst im Jahre 1883 fand Fridolin in den Myrobalanen eine eigenthümliche Säure, die er nach der Mutterpflanze der Droge Chebulinsäure nannte. 1884 veröffentlichte Fridolin[1]) im Anhange seiner Abhandlung „Vergleichende Untersuchung der Gerbstoffe der Nymphaea alba und odorata, Nuphar luteum und advena, Caesalpinia coriaria, Terminalia Chebula und Punica Granatum", die von ihm gewonnenen Resultate und Ansichten über die Chebulinsäure. Es scheint jedoch, als sei die Entdeckung Fridolin's in Vergessenheit gerathen, denn in neuester Zeit hat Zölffel[2]) eine Arbeit über die Gerbsäuren der Algarobilla und Myrobalanen veröffentlicht, ohne das Vorkommen der Chebulinsäure in letzteren zu berücksichtigen.

Herr Prof. G. Dragendorff schlug mir vor, eine Untersuchung der Chebulinsäure fortzusetzen und spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aus für die Ueberlassung dieses Themas.

1) Diss. Dorpat 1884 und Pharm. Zeitsch. f. Russl. XXIII (1884), Heft 25—37, pag. 393.

2) Archiv der Pharm. 229 (1891) pag. 123.

Da die Chebulinsäure jedenfalls nicht allgemein bekannt ist, so erscheint es mir nothwendig, in Kürze Einiges über ihre Eigenschaften und hauptsächlichsten Reactionen auf Grundlage der Fridolin'schen Arbeit anzugeben, mir vorbehaltend auf einige wichtigere Punkte in nachfolgenden Blättern noch zurückzukommen.

Die Chebulinsäure ist eine aromatische Oxysäure und steht der Gallussäure und ihren Abkömmlingen nahe. In ihren Reactionen steht die Chebulinsäure zwischen der Gallussäure und dem Tannin, hat aber auch specifische Eigenthümlichkeiten. Sie ist süss schmeckend, krystallisirt in rhombischen Prismen, löst sich in Alcohol leicht, in Aether schwer, in kaltem Wasser sehr schwer; kochendes Wasser löst leicht, aber bei etwa 70° scheidet sich die Chebulinsäure schon wieder aus.

I. Eisenchlorid giebt wie mit der Gallussäure und dem Tannin eine schwarzblaue Färbung.

II. Leim wird gefällt.

III. Cinchoninsulfat desgleichen, beide Reactionen sind denen des Tannin gleich.

IV. Cyankaliumlösung verändert nicht; Spuren von Gallussäure geben beim Schütteln mit Cyankaliumlösung eine rothe Färbung, die allmälig verschwindet, durch erneuertes Schütteln mit Luft aber wieder hervorgerufen werden kann.

V. Wird einer warmen wässerigen Lösung vanadinsaures Ammon zugefügt, so ruft es eine olivengrüne Färbung hervor; werden einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, so geben sie eine intensive grassgrüne Lösung. Diese Färbung ist sehr constant. — Im Spectralapparat konnte ich bei dieser Mischung keine Absorption wahrnehmen. — Gallussäure giebt unter gleichen Umständen

eine schwarzblaue Färbung und mit Schwefelsäure eine rothviolette Lösung, die auch sehr constant ist.

Die in IV und V bezeichneten Reactionen sind für die Unterscheidung von Chebulinsäure und Gallussäure sehr charakteristisch.

VI. Barytwasser ruft eine malachitgrüne Fällung hervor, bei Gallussäure aber eine hellblaue.

VII. Gold- und Silbersalze werden reducirt.

Bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt sublimirt Pyrogallol.

Die Formel der Chebulinsäure ist von Fridolin zu $C^{28}H^{24}O^{19} + H^2O$ ermittelt. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Chebulinsäure spaltet sich nach Fridolin in wässeriger Lösung, im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, unter Aufnahme von Wasser in 2 Moleküle Gallussäure und ein Molekül einer Gerbsäure der Formel $C^{14}H^{14}O^{10}$.

Fridolin deutete am Schluss seiner Arbeit an, dass möglicher Weise die Chebulinsäure die Muttersubstanz sein könnte, aus der sich die in den Myrobalanen gefundene Gallussäure und Gerbsäure gebildet haben. Leicht zersetzlich ist sie jedenfalls und sie hat sich wohl daher so lange der Beobachtung entzogen. Aus der Arbeit von Zölffel[1]) geht hervor, dass in den Myrobalanen nur wenig — c. 1% — Gallussäure frei vorkommt. Der Gerbstoff derselben besteht nach ihm aus einem leicht zersetzlichen Glycosid der Digallussäure, neben Ellagengerbsäure der Formel $C^{14}H^{10}O^{10}$.

Das Resultat der Fridolin'schen Untersuchung ist, dass die Gerbsäuren der von ihm untersuchten Dro-

1) Arch. d. Pharm. 229 (1891) pag. 123.

gen als Spaltungsproducte Ellagsäure — vielleicht eine Hydroellagsäure — und Gallussäure liefern. Zucker konnte er nur aus den Granatgerbsäuren mit Sicherheit gewinnen. Er lässt die Frage offen, ob hier Gallusgerbsäure und Ellagengerbsäure neben einander vorkommen, oder ob in dem Molekül der von ihm untersuchten Gerbsäuren der Complex der Gallus- und Ellagsäure neben einander sich finden.

Die Darstellung der Chebulinsäure.

Fridolin beschreibt die Darstellung der Myrobalanen-Gerbsäure und mit ihr diejenige der Chebulinsäure in den §§ 99, 19 u. 15 seiner Dissertation. Um die Methode kennen zu lernen, wiederholte ich die betreffenden Versuche. Die Methode ist in Kürze folgende: die gepulverten Steinfrüchte der Terminalia chebula[1]) werden mit der dreifachen Menge 90° Alcohol 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, alsdann ausgepresst und filtrirt. Von der Tinctur wird unter Luftverdünnung der Alcohol abdestillirt. Das syrupdicke Extract scheidet beim Erkalten und längerem Stehen Ellagsäure ab, die durch Filtriren getrennt wurde. Das alcoholische Extract wird auf Glasplatten — ich benutze flache Glasschalen — im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet; es kommt darauf an den Alcohol so vollständig als möglich zu verdunsten. Der trockene Rückstand des alcoholischen Auszuges wird nun in warmem Wasser gelöst und mit kaltem Wasser solange versetzt, bis sich keine weitere Trübung zeigt. Alsdann lässt man abstehen und filtrirt. Dieser gerbsäurehaltigen Lösung wird nun Koch-

1) Das Material meiner Untersuchungen wurde in gepulvertem Zustande aus der St. Petersburger Pharm. Handelsgesellschaft im Januar 1890 bezogen.

salz bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Nach abermaligem Abstehen wird filtrirt.

Beide letzteren Manipulationen — Verdünnen mit Wasser und Kochsalz-Zusatz — bezwecken Reinigungen der Gerbsäurelösung. Alsdann versetzt Fridolin die Gerbsäurelösung mit Kochsalz bis zur vollständigen Sättigung und zwar mit 5 getrennten aber gleichen Mengen. Da es mir nur auf die Chebulinsäure ankam, unterliess ich die fractionirte Fällung und schied alle Gerbsäure auf einmal ab. Es wird gemeinsam mit der Gerbsäure auch die Chebulinsäure gefällt. Beim Stehen am kalten Orte vereinigt sich die gefällte Gerbsäure zu einem zähen, braunen Kuchen. Dieser wurde in warmem Wasser gelöst und der Lösung die Gerbsäure mit Essigaether entzogen — hierbei geht auch die Chebulinsäure mit in die Lösung des Essigaethers. — Letzterer wurde abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt — zur Entfernung der Gallussäure. Nach einigen Tagen schieden sich nun beim Stehen im wässrigen Theile Krystalle ab. Auf einem Filter wurden sie gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und zum Schluss aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es resultirten rein weisse Krystalle mit allen Eigenschaften, die Fridolin für die Chebulinsäure angiebt.

Für rein muss ich ein solches Präparat halten, namentlich wenn es mit Cyankaliumlösung keine Rothfärbung beim Schütteln giebt.

Das bei 100° getrocknete Präparat gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0·2661 Grm. gaben: 0·4955 Grm. CO^2 = 50·783 % C
0·0935 „ H^2O = 3·903 % H

0·2598 „ „ 0·4801 „ CO^2 = 50·398 % C
0·0903 „ H^2O = 3·861 % H

Im Mittel:
C = 50·59 %
H = 3·88 %

Fridolin findet in der Chebulinsäure 50·64 % C und 3·70 % H.

Auch aus dem Vergleich dieser beiden Analysen ergiebt sich, dass das von mir isolirte Präparat rein war und mit der Chebulinsäure Fridolin's identisch ist.

Die Darstellungs-Methode Fridolin's ist langwierig, giebt aber gute Resultate. Ich war bemüht ein einfacheres Verfahren zu finden. Zwei Wege schlug ich dabei ein.

A. Der im Exsiccator getrocknete Rückstand des alcoholischen Auszuges — wie oben beschrieben dargestellt — wurde in der 6—8-fachen Menge Wasser gelöst und filtrirt. Dieser Lösung wurden einige schon fertige Krystalle Chebulinsäure zugesetzt, und das Ganze in wohl verschlossenen Gefässen am kühlen Orte sich selbst überlassen. Es schied sich hierbei nach ca. 14 Tagen ein krystallinischer Körper aus; die Krystallisation war in 6 Wochen noch nicht völlig beendigt.

Die Krystalle waren noch stark verunreinigt und es ging beim Reinigen Einiges verloren. Die gereinigten, d. h. umkrystallisirten Massen hatten die gleichen Reactionen wie die Chebulinsäure. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

0·2973 Grm. gaben: 0·5521 Grm. CO^2 = 50·646 % C
0·1022 „ H^2O = 3·819 % H
0·2700 „ „ 0·5002 „ CO^2 = 50·558 % C
0·0903 „ H^2O = 3·716 % H

Im Mittel: C = 50·60 %
H = 3·77 %

Der krystallinische Körper, nach der oben erwähnten Methode A. dargestellt, ist also Chebulinsäure.

Obgleich die Chebulinsärue in kaltem Wasser nur schwer löslich ist, vermag eine wässerige Gerbsäurelösung sie doch sehr leicht aufzunehmen und an der Ausscheidung zu hindern.

Die Darstellung A. hat den Vorzug der Einfachheit, beansprucht aber eine sehr lange Zeit. Ich versuchte daher ein zweites Verfahren.

B. Die Fridolin'sche Methode wurde der Art vereinfacht, dass die wässrige Gerbsäurelösung nach Zusatz der ersten Portion Kochsalz — welche nur zur Reinigung diente — und Filtriren, mit Essigaether ausgeschüttelt wurde. Der weitere Fortgang war der Fridolin'schen Methode gleich.

Ich umging also die vollständige Trennung der Gerbsäure von der Mutterlauge mittelst Kochsalz und schüttelte eine wässrige kochsalzhaltige Gerbsäurelösung mit Essigaether aus.

Die Chebulinsäure scheidet sich bei diesem Verfahren rasch ab. Die Ausbeute betrug c. 3.5%. Nach der Methode Fridolin's und nach A. war die Ausbeute bedeutend geringer.

Es scheint mir, dass die Darstellung der Chebulinsäure nach dem in B. angegebenen Verfahren, die bequemste ist.

Löslichkeitsbestimmung.

Die Löslichkeit der Chebulinsäure bestimmte Fridolin für folgende Lösungsmittel: 1 Theil Chebulinsäure löst sich in 1626 Theilen kalten Wassers und in 88 Theilen Aether.

Ich erweiterte die Bestimmung für einige andere Lösungsmittel und controlirte obige.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass die bei 110° getrocknete Chebulinsäure mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge des Lösungsmittels übergossen wurde und in wohlverschlossenen Gläsern 5 Tage im Arbeitsraume bei einer Temperatur von c. 18° stehen blieb, selbstverständlich unter häufigem Umschütteln. Hierauf wurden die Lösungen schnell in Wägefläschchen filtrirt und gewogen, die Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

Es lösten sich:

I.	0·0087 Grm.	Chebulins. in	12·8693 Grm.	Wasser	=	1 : 1479
II.	0·0692 „	„ „	7·6353 „	Aether [1])	=	1 : 110
III.	0·0874 „	„ „	2·2563 „	Essigaether [2])	=	1 : 26
IV.	0·4174 „	„ „	2·0875 „	Alcohol 50°	=	1 : 5

V. Absoluter Alcohol und

VI. Aceton[3]) lösen in jedem Verhältniss.

IV—VI sind braune kleberige Flüssigkeiten, die übrigen wasserklare Lösungen.

VII. In Benzol
VIII. „ Nitrobenzol } ist die Chebulinsäure in der Kälte unlöslich.
IX. „ Eisessig

1) über Natrium rectificirt.

2) mit $CaCl^2$ entwässert und über MgO destillirt.

3) reines Kahlbaum'sches Präparat über $CaCl^2$ entwässert und nochmals destillirt.

Schmelzpunktsbestimmung.

Ueber den Schmelzpunkt macht Fridolin keine Mittheilung. Ich kann nur ungefähre Zahlen angeben. Die bei 110° getrocknete Chebulinsäure lässt sich bis 200° unverändert erhitzen, beginnt dann weiter — ziemlich schnell — erhitzt, zusammenzusintern, bläht sich alsdann auf, wird dickflüssig, tritt aus der Oeffnung eines feinen Capillarröhrchens aus und verkohlt alsbald. Erhitzt man aber langsam, so lässt sich der Moment des Flüssigwerdens nicht wahrnehmen, sondern es verkohlt die Chebulinsäure gleich. Ich habe diese Bestimmungen im Luftbade bei schnellem Erhitzen ausgeführt und kann daher auch keine grosse Genauigkeit für die Versuche beanspruchen.

Beginn des Zusammensinterns bei 200°, des Austrittes aus der Capillare bei 205° (Mittel aus 5 gut übereinstimmenden Beobachtungen.)

Verhalten gegen polarisirtes Licht.

Die Chebulinsäure ist in alcoholischer Lösung optisch activ, sie dreht die Polarisationsebene nach Rechts.

Lösungsmittel, die die Chebulinsäure reichlich lösen, wie Alcohol und Aceton, geben gefärbte Lösungen, es konnten daher nur verdünnte Lösungen untersucht werden. Benutzt wurde der Jellet-Cormi'sche Halbschattenapparat in einem Raume, in welchem sich die Temperatur ziemlich constant auf 18° hielt. Alle 24 Stunden wurden Ablesungen gemacht und das Rohr mit der Lösung im selben Raume vor Licht geschützt aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurde über Natrium destillirter absoluter

Alcohol angewandt. Vorversuche zeigten, dass durch eine Decimeter lange Schicht einer 3% Lösung das Licht noch in genügender Weise hindurch gelassen wurde.

0·6 Grm. lufttrockener Chebulinsäure wurden in 19·08 Grm. absoluten Alcohols gelöst, d. i. eine 3·0488% Lösung. Das sp. Gew. der Lösung betrug 0·8095. Beim Stehen der Lösung nimmt ihre Drehkraft allmälig zu.

Als Mittel aus je 20 Ablesungen wurden beobachtet am:

1.	Tage	1·540°
2.	„	1·550°
3.	„	1·609°
4.	„	1·670°
5.	„	1·703°
6.	„	1·700°
7.	„	1·708°

Werden diese Beobachtungen graphisch dargestellt, so entsteht eine Kurve, die die Zunahme der Drehung bis zum 5. Tage zeigt und zwar am 2. Tage nur um wenig; am 3. und 4. Tage ist die Steigerung eine gleiche; am 5. Tage bereits abgeschwächt. Die 3 letzten Tage endlich haben nur so geringe Schwankungen aufzuweisen, dass dort der Drehungswinkel als constant angesprochen werden kann.

Die specifische Drehung bei Natronlicht wurde nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l\,p\,d}$$ berechnet, worin bedeuten:

α = der beobachtete Drehungswinkel in Kreisgraden und Decimalen derselben,

l = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,

p = die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 Grm. Lösungsmittel.

d = die Dichte der activen Flüssigkeit.

Werden in dieser Formel die Zahlenwerthe eingeführt, so ist

am 1. Tage: $[\alpha]_D = \frac{100 \times 1{\cdot}54}{1 \times 3{\cdot}1446 \times 0{\cdot}8095} = 60{\cdot}50$

am 2. Tage: „ = 60·89 (in gleicher Weise gefunden.)

„ 3. „ „ = 63·21

„ 4. „ „ = 65·61

„ 5. „ „ =
„ 6. „ „ = } 66·94 (im Mittel.)
„ 7. „ „ =

Eine alcoholische Lösung reinster Gallussäure ist bei gleicher Concentration optisch inactiv.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Aus der procentischen Zusammensetzung der lufttrockenen Chebulinsäure berechnet Fridolin die Formel $C^{28}H^{24}O^{19} + H^2O$ (Molekulargewicht = 682); für die bei 100° getrocknete ein Molekül Wasser weniger enthaltende, $C^{28}H^{24}O^{19}$ (Molekulargewicht = 664). Es schien mir wünschenswerth das Molekulargewicht zu controlliren.

Die von Raoult[1]) angegebene Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen, konnte nicht angewandt werden, weil die Chebulinsäure in den üblichen Lösungsmitteln zu wenig löslich ist.

Befriedigende Resultate gab die Molekulargewichtsbestimmung nach der Ernst Beckmann'schen Siedemethode[2]). Diese Methode beruht darauf, dass der Siede-

1) Ann. der Chem. u. Phys. 6. VIII, 1886. pag. 317.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie IV, pag. 533 u. VI, pag. 437.

punkt von Lösungen proportional der Menge und umgekehrt proportional der Molekulargrösse der gelösten Substanz steigt. Aus dieser Siedepunktserhöhung wird das Molekulargewicht berechnet. Näheres über die Methode ist aus den bezeichneten Quellen zu ersehen. Apparate und Manipulationen wurden angewandt, wie sie die einschlagende Litteratur beschreibt, und will ich auch hierauf nicht eingehen. Die Chebulinsäure wurde in comprimirter Form in den Apparat gebracht.

Ich habe eine Reihe von Versuchen mit lufttrockener Chebulinsäure ausgeführt, welche noch ein Molekül Wasser enthält. Als Lösungsmittel wurden Aethylalcohol, Aethylacetat und Aceton benutzt. Das gefundene Molekulargewicht war durchgängig kleiner als das berechnete. Die Versuche mit Aceton gaben noch das beste Resultat, immerhin betrug die Abweichung — 8·9%.

Bei 100° getrocknete, vom Krystallwasser befreite Chebulinsäure gab dagegen normale Werthe. Des niedrigen Siedepunktes und der hohen Constante wegen benutzte ich jetzt nur Aceton.

Bestimmung mit Aceton[1]).

Siedepunkt 56·3°; latente Verdampfungswärme für 1 Grm. 129·7 Kalorien (Regnault 1862)[2]).

Molekulare Erhöhung für 100 Grm. Lösungsmittel = 16·7.

Sie ergiebt sich aus der Formel:

$$E = \frac{0{\cdot}02 \times T^2}{W}$$, hierin bedeuten:

1) Reines Kahlbaum'sches Präparat mit Chlorcalcium behandelt und nochmals fractionirt.

2) Diese Zahlen sind der Beckmann'schen Abhandlung entnommen.

T = absolute Siedetemperatur.

W = latente Verdampfungswärme.

Das Molekulargewicht wird gefunden nach der Formel:

$M = \frac{E \times p}{dT}$, worin bedeuten:

E = Constante für 100 Grm. Lösungsmittel.

p = Grm. Substanz auf 100 Grm. Lösungsmittel.

dT = beobachtete Siedepunktserhöhung.

Grm. Lösungsm.	Grm. Substanz.	Grm. Substanz auf 100 Grm. Lösungsmittel.	Beobachtete Erhöhung in Graden C.	Gefunden. Molekulargewicht.	Abweichung v. ber. Molekularg. 664 in %
32.88	0·8492	2·5827	0·068	634	— 4·51
	1·8139	5·5167	0·138	667	+ 0·45
	2·5911	7·8801	0·181	719	+ 8·28
	3·4244	10·4151	0·230	756	+ 13·85

Somit ist wohl die Richtigkeit der Chebulinsäure-Formel bestätigt. Fridolin hat seine Annahme durch die Untersuchung von Zersetzungsproducten gestützt. Chebulinsäure spaltet sich, wie schon erwähnt, in Gallus- und Gerbsäure. Dieser Process geht, wie er glaubt, nach folgender Gleichung vor sich:

$$C^{28} H^{24} O^{19} + H^2O = 2\ (C^7 H^6 O^5) + C^{14} H^{14} O^{10}.$$

Salze.

Die Chebulinsäure hat die Fähigkeit mit Metalloxyden Salze zu bilden, welche meist amorph und in Wasser unlöslich sind. Die Lösungen der Chloride der alcalischen Erden und der Magnesia, sowie Magnesiumsulfat, werden durch Chebulinsäure nicht gefällt. Dagegen fallen Zink, Kupfer und Cadmium aus ihren salzsauren Lösungen.

Wie aus den unten angegebenen Analysen des Baryt- und Zinksalzes hervorzugehen scheint, beruht dieses Verhalten darauf, dass die Chebulinsäure mit den Erdalcalien neutrale, mit den Schwermetallen aber basische Salze zu bilden im Stande ist, dass ferner die Chebulinsäure den Chloriden ersterer gegenüber eine zu schwache Säure ist. Die Acetate oben genannter Metalle werden sämmtlich gefällt. Silbersalze — Nitrat und Acetat — werden von der Chebulinsäure reducirt.

Es wurden namentlich das Baryt- und Zinksalz dargestellt und näher untersucht.

Dabei war es gleichgültig, ob die Chebulinsäure zum Fällen der Metalle in alcoholischer (30%) oder heisser wässeriger Lösung angewandt wurde. Die Chebulinsäurelösung war 1%tig und die Metallsalzlösung 2%tig.

Barytsalz. 1·5 Grm. Chebulinsäure wurden in 150 ccm. Wasser heiss gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von 2% Barytacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltrirt und gewaschen. Er war amorph und feucht weiss, nahm aber beim Trocknen im Exsiccator eine hellgrüne Färbung an.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

Der Barytgehalt wurde als Sulfat bestimmt.

I. 0·1878 Grm. gaben 0·0322 Grm. $BaSO^4$ = 10·081% Ba
II. 0·1021 „ „ 0·0176 „ „ = 10·135% „
III. 0·1471 „ „ 0·0251 „ „ = 10·033% „

Im Mittel 10·08% Ba

Im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt:

I. 0·3084 Grm. gaben 0·5102 Grm. CO^2 [1]) = 45·118% C
0·0850 „ H^2O = 3·062% H
II. 0·3868 „ „ 0·6365 „ CO^2 = 44·878% C
0·1326 „ H^2O = 3·809% H
Im Mittel = 45·00% C
3·43% H.

Gefunden:	Die Formel $Ba(C^{28}H^{23}O^{19})^2$ verlangt:
Ba = 10·08%	Ba = 9·37%
C = 45·00%	C = 45·93%
H = 3·43%	H = 3·14%
O = 44·16%	O = 41·56%

Diese Resultate stimmen soweit überein, dass die Einbasigkeit der Chebulinsäure — dem Baryt gegenüber — angenommen werden kann.

Ein Strontiumsalz wurde unter gleichen Bedingungen wie das Barytsalz gefällt. Der Niederschlag war noch feucht in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und wie mehrere Versuche zeigten, von nicht constantem Gehalt an Strontium. Hier könnte das Waschwasser eine Zersetzung hervorgerufen haben.

Zinksalz. 1·5 Grm. Chebulinsäure wurden dem Barytsalz analog durch Zinkacetat in ein Zinksalz übergeführt. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag auf einem Saugfilter möglichst von der Mutterlauge getrennt und ohne vorheriges Waschen, auf Thonplatten gestrichen, getrocknet. Die ablaufende Mutterlauge gab mit Eisenchlorid keine Reaction. Das erhaltene Salz war amorph, getrocknet, hellgrau und in Wasser unlöslich.

1) Die Menge CO^2, welche an Baryt gebunden zurückbleibt, wurde berücksichtigt.

Zur Bestimmung des Zinkes wurde das Salz unter Zusatz von salpetersaurem Ammon verascht, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, geglüht und als Zinkoxyd in Rechnung gebracht.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0·2198 Grm. gaben 0·0266 Grm. ZnO = 9·71 % Zn
II. 0·2133 „ „ 0·0256 „ „ = 9·63 % „
III. 0·2233 „ „ 0·0268 „ „ = 9·63 % „

Im Mittel: 9·65 % Zn.

I. 0·2992 Grm. gaben 0·5003 Grm. CO^2 = 45·64 % C
0·0843 „ H^2O = 3·13 % H
II. 0·3350 „ „ 0·5592 „ CO^2 = 45·52 % C
0·0990 „ H^2O = 3·28 % H
III. 0·2233 „ „ 0·3765 „ CO^2 = 45·98 % C
0·0612 „ H^2O = 3·05 % H

Im Mittel gefunden:	Die Formel $Zn(C^{28}H^{23}O^{19})^2 + ZnO$ verlangt:
Zn = 9·65 %	Zn = 8·83 %
C = 45·71 %	C = 45·65 %
H = 3·15 %	H = 3·13 %
O = 41·42 %	O = 42·39 %

Die Formel $Zn\,C^{28}H^{22}O^{19}$ verlangt:

Zn = 8·94 %
C = 46·22 %
H = 3·02 %
O = 41·82 %

Mit den gefundenen Zahlen stimmen, die von der ersten Formel verlangten besser, als die Zahlen der zweiten Formel.

Ein Cadmiumsalz wurde unter gleichen Bedingungen wie das Barytsalz gefällt, gab aber keinen constanten Gehalt an Cadmium.

Eine Verbindung der Gallussäure mit Kali kann erhalten werden, indem man eine aetherische Lösung ersterer mit concentrirter alcoholischer Kalilauge fällt. Wird Chebulinsäure analog behandelt, so erhält man je nach der Menge des Kalihydrats verschieden gefärbte Niederschläge, farblos, gelb oder grün. Zu analytischen Zwecken schienen sie ungeeignet zu sein und wurden nicht näher untersucht.

Aus den Resultaten obiger Analysen glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Chebulinsäure eine einbasische Säure ist und mit Baryum ein neutrales, mit Zink dagegen ein basisches Salz bildet.

Wegen der beschränkten Menge verwendbarer Chebulinsäure war es mir nicht möglich noch andere Salze constanter Zusammensetzung zu ermitteln und zu analysiren.

Fridolin[1]) hat ein Kupfer- und ein Bleisalz dargestellt und analysirt. Das Kupfersalz enthielt 36·25 % CuO (= 28·93 % Cu) und es wurde ihm die Formel: $C^{28} H^{24} O^{19}$. 5 CuO beigelegt. Das Bleisalz enthielt 66·95 % PbO (= 59·48 % Pb), Formel: $C^{28} H^{24} O^{19}$. 6 PbO.

Diese Resultate Fridolin's erschüttern die Annahme der Einwerthigkeit der Chebulinsäure nicht, bestätigen vielmehr, dass die Chebulinsäure mit Schwermetallen leicht basische Salze bildet. Bemerken muss ich allerdings, dass Fridolin nicht angiebt, wie concentrirt seine Lösungen waren und ob er neutrale Metallsalze zur Fällung benutzte. Ferner hat er die Niederschläge mit heissem Wasser ausgewaschen. Die

1) Diss. pag. 91.

von mir dargestellten Salze wurden schon durch Waschen mit kaltem Wasser entschieden nachtheilig beeinflusst.

Auch mit Alcaloiden geht die Chebulinsäure Verbindungen ein, z. B. mit Morphin, Strychnin, Brucin, Atropin, Chinin, Cinchonin etc. Hier entstehen auch mit salz- und schwefelsauren Salzen Niederschläge. Fridolin erwähnt die Fällbarkeit des Cinchoninsulfates [1]) durch Chebulinsäure. Gallussäure besitzt diese Eigenschaft nicht, wohl aber Gerbsäure und darauf begründete bekanntlich R. Wagner [2]) eine quantitative Bestimmung der Gerbsäure.

Die Niederschläge der Chebulinsäure mit Alcaloiden sind in Alcohol leicht löslich, zu ihrer Fällung darf daher nur eine heisse wässerige Chebulinsäurelösung angewandt werden.

Dargestellt und untersucht wurde das Cinchoninsalz. 2 Grm. Chebulinsäure, in 200 ccm. Wasser heiss gelöst, wurden mit einer gesättigten Cinchoninsulfatlösung (c. 1·3%) versetzt. Es schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach dem Erkalten und Absetzen auf einem Saugfilter von der Mutterlauge getrennt wurde. Durch Versuche überzeugte ich mich, dass der Niederschlag nicht lange gewaschen werden durfte, denn das Waschwasser gab sonst mit Eisenchlorid eine Färbung, die Mutterlauge allein that es aber nicht. Die Verbindung wurde auf Thonplatten getrocknet.

Der Niederschlag war amorph und stellte, trocken und fein verrieben, ein blassgelbliches Pulver dar. Die Verbindung ist geschmacklos.

---

1) Diss. pag. 87.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. (1866) pag. 1.

Zu den Analysen wurde die Verbindung bei 110° getrocknet, wobei sie ihre Farbe nicht veränderte. Der Stickstoff wurde nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt; die zur Zerstörung nöthige Schwefelsäure war nach Arnold mit 25 Grm. Phosphorsäureanhydrid auf 75 ccm. Schwefelsäure versetzt. Die Verbindung liess sich leicht zerstören. Das Ammoniak wurde in überschüssiger Zehntel-Normal-Schwefelsäure aufgefangen und der Ueberschuss mit Zehntel-Normal-Natronlauge zurücktitrirt, unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator.

I. 0·4075 Grm. sättigten 5·7 ccm $\frac{1}{10}$ H^2SO^4 = 1·96% N
II. 0·5704 „ „ 8·2 „ „ „ = 2·01% „
III. 0·3743 „ „ 5·15 „ „ „ = 1·93% „

Im Mittel: 1·97% N.

Bei der Verbrennung im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und blanker Silberspirale im Sauerstoffstrom gaben:

I. 0·2261 Grm.	0·4621 Grm.	CO^2 =	55·74% C
	0·0950 „	H^2O =	4·67% H
II. 0·2551 „	0·5177 „	CO^2 =	55·35% C
	0·1041 „	H^2O =	4·53% H
III. 0·1921 „	0·3885 „	CO^2 =	55·16% C
	0·0785 „	H^2O =	4·54% H

Im Mittel gefunden:	Die Formel: $C^{19}H^{22}N^2O$ $(C^{28}H^{24}O^{19})^2$ verlangt:
N = 1·97%	N = 1·73%
C = 55·42%	C = 55·48%
H = 4·58%	H = 4·31%
O = 38·03%	O = 38·47%

Das Cinchonin hat die Fähigkeit, sich sowohl mit einem, als auch mit 2 Molekülen einer einbasigen Säure

zu verbinden. Die Verbindung der Chebulinsäure mit Cinchonin würde demnach einem saueren Salz entsprechen.

Ich versuchte die Basicität der Chebulinsäure durch Titriren mit Alcali festzustellen; sie löst sich in Laugen leicht. Doch selbst bei sehr starker Verdünnung und Anwendung von Zehntel-Normal-Natron, entstehen gefärbte Lösungen, die den Umschlag des Indicators nicht gut erkennen lassen. Die Resultate waren daher so schwankend, dass sie keinen Werth hatten.

Benzoyl-Verbindung.

E. Baumann[1]) empfiehlt Benzoylchlorid als Reagenz für Hydroxylgruppen, namentlich von Alcoholen. Auch andere Körper reagiren darauf. Die Chebulinsäure bestand diese Reaction.

2·0 Grm. Chebulinsäure wurde in 90 ccm. 10 % Natronlauge gelöst und mit 5 ccm. Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis nur ein schwacher Geruch von letzterem sich wahrnehmen liess. Es trat bald Reaction ein, indem sich harzige Kügelchen abschieden, die sich allmälig zu einer teigartigen Masse vereinigten. Die Reinigung dieses Productes machte einige Schwierigkeiten, es lässt sich seiner harzigen Beschaffenheit wegen nur oberflächlich auswaschen, da das Waschwasser nicht in die inneren Theile eindringen kann. Die Benzoyl-Verbindung wurde daher im Exsiccator vollständig ausgetrocknet und fein verrieben, und in diesem Zustande so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis mit Silbernitrat im Waschwasser keine Trübung mehr eintrat. Es blieb jedoch noch immer eine saure Reaction des Waschwassers von anhaftender Benzoesäure, die mit Wasser allein nicht zu entfernen war.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. IV (1886) pag. 3218.

Die überschüssige Benzoesäure wurde so fortgeschafft, dass die Benzoyl-Verbindung abermals getrocknet und fein verrieben wurde. Nun wurde mit niedrig siedendem Petroleumaether gewaschen und zum Schluss der Petroleumaether mit Aether verdrängt. Das so gereinigte Product gab, in staubfeinem Zustande mit Wasser angeschüttelt, weder eine Chlorreaction, noch wirkte es auf Lackmuspapier. Der Geruch nach Benzoylchlorid war vollständig geschwunden, die gereinigte Benzoyl-Verbindung zeigte nach wochenlangem Stehen im Exsiccator einen schwachen aromatischen Geruch, der derselben eigenthümlich zu sein scheint.

Die Benzoyl-Verbindung ist gelblich und amorph. Beim Erwärmen zwischen Uhrgläsern schmilzt sie und es sublimirt Benzoesäure. Chloroform und Benzol lösen leicht, Alcohol erst nach längerem Stehen, Aether löst nur wenig und Petroleumaether und Wasser garnicht. Conc. Schwefelsäure löst leicht unter Bräunung; wurde der Lösung Wasser zugesetzt, so trübte sie sich ein wenig. Der Schmelzpunkt der Benzoyl-Verbindung wurde im Quecksilberbade im offenen Capillarröhrchen mit electrischem Läutesignal bestimmt und betrug im Mittel aus 4 Bestimmungen 88·5° (uncorrigirt).

Die im Exsiccator getrocknete Benzoyl-Verbindung gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I.	0·2215 Grm. gaben:	0·0800 Grm.	H^2O	= 4·013% H
		0·5090 „	CO^2	= 62·672% C
II.	0·2075 „ „	0·0730 „	H^2O	= 3·908% H
		0·4745 „	CO^2	= 62·366% C
III.	0·2800 „ „	0·1105 „	H^2O	= 4·385% H
		0·6376 „	CO^2	= 62·104% C
IV.	0·1689 „ „	0·0583 „	H^2O	= 3·835% H
		0·3913 „	CO^2	= 63·184% C

Im Mittel gefunden:	Es verlangt die Formel $C^{28}H^{20}(C^7H^5O)^4O^{19}$:
C = 62·580%	C = 62·22%
H = 4·035%	H = 3·70%
O = 33·385%	O = 34·07%

Um die Benzoylgruppen in Verbindungen zu bestimmen, versetzt man sie in der Regel mit überschüssiger titrirter Natronlauge, ermittelt die Menge der gesättigten Natronlauge und kann hieraus den Benzoylgehalt berechnen.

Bei der Benzoylchebulinsäure konnte dieses Verfahren nicht angewendet werden, denn einmal sättigt die sich zurückbildende Chebulinsäure einen Theil der Natronlauge, und zweitens nimmt die alcalische Lösung der Chebulinsäure, wie bereits erwähnt, an der Luft eine dunkele Färbung an, die den Umschlag des Indicators nicht deutlich sichtbar macht. Ich bekam daher nur ganz unbrauchbare Resultate.

Das Product der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chebulinsäure ist wahrscheinlich eine Tetrabenzoylchebulinsäure.

Die grosse Anzahl von Sauerstoff-Atomen im Molekül der Chebulinsäure lässt mehr als 4 Hydroxylgruppen in demselben annehmen. Zur Bestimmung derselben stellte Fridolin[1]) eine Acetyl-Verbindung her (durch Kochen von Chebulinsäure mit Acetanhydrid). Er erhielt eine Verbindung, die in der Formel $C^{28}H^{20}(C^2H^3O)^{10}O^{19}$ ihren Ausdruck findet. Ihre Zusammensetzung betrug:

C = 53·97%
H = 4·17%
O = 41·86%

1) Diss. pag. 92.

Die Acetyl-Gruppen sind leider nicht als solche gesondert bestimmt worden. Es erscheint mir daher zweifelhaft, ob wirklich soviel Acetyl-Gruppen vorhanden gewesen sind, denn 15—17 Acetyl-Gruppen in das Molekül der Chebulinsäure eingeführt, gaben in ihrer procentischen Zusammensetzung so geringe Differenzen, dass eine Elementaranalyse allein kaum ausschlaggebend sein kann.

Eine für die Analyse brauchbare Acetylverbindung war mir nicht möglich zu erhalten. Wurde Chebulinsäure mit Acetanhyrid am Rückflusskühler gekocht, so war das Product fast unveränderte Chebulinsäure. Erhitzte ich aber im Druckfläschchen etwa bis auf den Siedepunkt (Acetanhydrid siedet bei 137°), so trat eine Verkohlung ein und es konnten keine reinen Producte abgeschieden werden.

Phenylhydrazin-Verbindung.

Wird 1 Theil Chebulinsäure mit 25 Theilen frischbereiteten E. Fischer'schen Reagens — 2 Grm. salzsaures Phenylhydrazin und 3 Grm. essigsaures Natron in 25 ccm. Wasser gelöst — übergossen und im Becherglase im Dampfbade erhitzt, so tritt alsbald eine rothgelbe Färbung auf und es scheidet sich weiter ein brauner öliger Absatz an den Rändern ab. Bei weiterem Stehen auf dem Dampfbade tritt nach etwa einer halben Stunde eine vollständige Lösung ein. Lässt man die Lösung nun erkalten, so scheidet sich am Boden des Gefässes eine braune knetbare Masse ab, die das Aussehen eines weichen Harzes hat und amorph ist. Die wässerige Flüssigkeit wurde abgegossen und die Masse wiederholt mit Wasser durchgeknetet.

Die Phenylhydrazin-Verbindung stellt, lufttrocken und fein verrieben, ein ziegelrothes Pulver dar. Sie löst

sich in heissem Wasser mit schwachsaurer Reaction auf, beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit eine gelbrothe Trübung an, indem sich die Verbindung in kleinen Tröpfchen wieder abscheidet. In Alcohol ist sie leicht löslich; der alcoholischen Lösung kann Wasser bis zu einer gewissen Verdünnung zugefügt werden, ohne dass eine Trübung entsteht. In Aether ist sie weniger leicht löslich.

In alcoholischer Lösung ruft Eisenchlorid eine schwarzblaue, in sehr verdünnter Lösung eine grüne Färbung hervor; wird etwas Soda oder Amoniumcarbonat zugefügt, so geht die Lösung in schmutzig-violettroth, über und es entsteht ein Niederschlag. Mit Natronlauge tritt eine charakteristische Farbenreaction auf, von der noch die Rede sein wird. Der Schmelzpunkt betrug 142° (uncorr.).

Böttinger[1]) hat das Verhalten des Phenylhydrazins dem Tannin gegenüber studirt und hat eine wohlcharakterisirte Verbindung erhalten. Wehmer und Tollens[2]) konnten im käuflichen Tannin keinen Zucker nachweisen — durch Bildung von Lävulinsäure, — es ist daher dem Gerbstoff eigenthümlich mit Phenylhydrazin eine Verbindung einzugehen. Wird dieser Verbindung, wie Böttinger fand, etwas conc. Natronlauge zugesetzt, so tritt eine intensive grünblaue Färbung ein.

Auch ich habe mich überzeugt, dass sich aus der Chebulinsäure keine Lävulinsäure bildet. Es hatte sich bei der Behandlung mit conc. Salzsäure Gallussäure gebildet, die Silbernitrat reducirte.

Ich habe Tannin, wie auch Gallussäure, in gleicher Weise, wie oben für Chebulinsäure angegeben, mit Fi-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 246 pag. 128 u. 255 pag. 341.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm 243. pag. 327.

scher'schem Reagens behandelt und die erhaltenen Producte mit der Chebulinsäure-Verbindung auf ihr Verhalten gegen Natronlauge verglichen.

Werden die Producte auf Uhrgläschen in Alcohol gelöst und einige Tropfen conc. Kalilauge zugefügt, so giebt:

I. Tannin: eine prachtvolle grün-blaue Färbung. Alsbald tritt eine Gasentwickelung ein und es röthen sich die Ränder, nach und nach wird die ganze Flüssigkeit himbeerroth und später braunroth. Die himbeerrothe Lösung zeigt im Spectroskop zwischen blau und grün eine Verdunkelung, kein deutliches Band. Die Stärke der Absorption hängt von der Concentration ab.

II. Chebulinsäure: nur rasch vorübergehend eine grüne Färbung, die sehr bald einer himbeerrothen, dann braunrothen Platz macht. Spectroskopisch gleich I.

III. Gallussäure: gar kein grün, sondern gleich himbeerroth, dann braunroth. Spectroskopisch gleich I.

Die Producte scheinen demnach nicht gleich zu sein, da nur der Schluss der Einwirkung von Kalilauge das gleiche Bild zeigt.

Obgleich ich die Phenylhydrazin-Verbindung nicht für einheitlich halte, habe ich den Stickstoff in derselben bestimmt. Es wird vielleicht späteren Untersuchungen gelingen die Verbindung krystallinisch und rein zu erhalten.

Nach Kjeldahl wurde der Stickstoff bestimmt und es sättigten 0·391 Grm. 11·2 ccm. Zehntel-Normal-Schwefelsäure = 4·01% Stickstoff.

Einwirkung von Salzsäure-Gas in alcoholischer Lösung.

Fridolin hat einen Chebulinsäure-Aethylester[1]) dargestellt, analog der Angaben von Schiff für Gallussäure-Aethylester[2]). Bei Wiederholung dieses Versuches kam ich zu anderen Resultaten.

10 Grm. Chebulinsäure wurden in 50 ccm. absoluten Alcohols gelöst. Die heisse Lösung wurde mit Salzsäuregas gesättigt, etwas eingedampft und der sirupdicken Lösung kalkfreies Baryumcarbonat im Ueberschuss zugesetzt; alsdann wurde getrocknet. Ernst u. Zwenger[3]) rathen bei der Darstellung des Gallussäure-Aethylesters die Masse einige Zeit über 100° zu erhitzen, damit die Krystallisation später leichter vor sich geht. Diesen Vorschlag befolgte auch ich. Nun wurde die gepulverte Masse mit Aether erschöpft und dieser verdunstet. Es hinterblieb eine amorphe Masse, die nach abermaligem Lösen in Aether und Verdunsten nicht krystallinisch wurde und sich auch aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich war, nur amorph abschied. Diese Masse war nicht einheitlich, denn siedendes Chloroform entzog einen krystallinischen Körper, den ich vorläufig mit A. bezeichne, während die Hauptmenge amorph hinterblieb; ich bezeichne sie mit B. Diese Reinigung mit Chloroform wurde mehrere Male vorgenommen.

Der aus Chloroform erhaltene krystallinische Körper A. hatte die eigenthümlichen Formen des Gallussäure-Aethylaethers und bei näherer Untersuchung erwies er

1) Diss. pag. 92.
2) Schiff. Ann. d. Chem. u. Pharm. 163 (1872). pag. 216.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 159. pag. 28.

sich in der That als solcher. Löslichkeitsverhältnisse, Reactionen und Schmelzpunkt waren die nämlichen. Ich habe Identitätsreactionen mit reinem Gallussäure-Aethylester, der Sammlung des hiesigen pharmaceutischen Instituts entnommen, angestellt. Der Schmelzpunkt lag zwischen 150—152°. Ernst und Zwenger geben 150° an, andere Autoren fanden andere Zahlen.

Der Körper B. war amorph und, fein verrieben, hellgelb. Ausser in Aether, löst er sich leicht in Alcohol. Kaltes Wasser löst nicht viel, warmes dagegen löst leicht, beim Erkalten scheidet er sich wieder amorph ab. Wäre B. unveränderte Chebulinsäure gewesen, so hätte sie sich krystallinisch abscheiden müssen. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Der Geschmack ist adstringirend und nachhaltig bitter.

Eisenchlorid giebt in verdünnter Lösung eine schwarzblaue, in concentrirter eine ins grüne gehende Färbung. Cinchoninsulfat und Leim werden gefällt, Silbernitrat in der Kälte und Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt. Natronlauge giebt eine braune Lösung. Barytwasser eine malachitgrüne Fällung. Cyankaliumlösung wird beim Schütteln rosa. Vanadinsaures Ammon giebt eine olivgrüne Färbung, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, eine grüne, bald ablassende Lösung.

Bleiacetat, Kupfersulfat, Zinkacetat gaben Fällungen, ebenso Barytacetat. Die Acetate des Calcium, Magnesium und Strontium gaben nur geringe Fällungen. Es sind die Niederschläge in Wasser überhaupt nicht unlöslich.

Bei 100° darf die Substanz nicht getrocknet werden, denn es tritt eine starke Bräunung ein. Im offenen Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 132° unter Zersetzung. Zwischen Uhrgläsern vorsichtig bis in die Nähe des

Schmelzpunktes erhitzt, sublimiren Krystalle, die in ihrer Form durch die Temperatur beeinflusst werden, meist aber Nadeln darstellen. Der Rückstand ist eine schwarze Masse. Eine Elementaranalyse des Sublimates konnte nicht ausgeführt werden, weil die Ausbeute zu gering war. Das Verhalten Reagentien gegenüber liess auf Pyrogallol schliessen.

Die Elementaranalyse der mehrere Wochen über Kalk und Schwefelsäure aufbewahrten, lufttrockenen Substanz B. gab folgende Zahlen:

I. 0·2607 Grm. gaben	0·1013 Grm.	H^2O	=	4·317% H
	0·4631 „	CO^2	=	48·446% C
II. 0·3195 „ „	0·1373 „	H^2O	=	4·774% H
	0·5590 „	CO^2	=	47·716% C
III. 0·2593 „ „	0·1110 „	H^2O	=	4·756% H
	0·4560 „	CO^2	=	47·961% C
IV. 0·3180 „ „	0·1270 „	H^2O	=	4·437% H
	0·5562 „	CO^2	=	47·701% C

Im Mittel gefunden

C = 47·96%
H = 4·57%
O = 47·47%

hieraus lassen sich die Formel $C^8H^9O^6$ und Multipla derselben berechnen.

Ein Barytsalz dieser Verbindung wurde dargestellt, indem eine verdünnte wässerige Lösung mit Barytacetatlösung (2%) heiss gefällt wurde. Nach 24 Stunden wurde auf einem Saugfilter abfiltrirt und einige Male mit wenig Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Der Niederschlag war amorph. Der Barytgehalt wurde nach dem Verbrennen als Sulfat bestimmt.

I. 0·192 Grm. gaben 0·0223 Grm. $BaSO^4$ = 6·83% Ba
II. 0·209 „ „ 0·0250 „ „ = 7·03% „
Im Mittel 6·93% Ba.

Ein Bleisalz wurde analog dargestellt. Der Bleigehalt wurde durch Veraschen und Oxydiren bestimmt.
I. 0·1292 Grm. gaben 0·0430 Grm. PbO = 30·893 % Pb
II. 0·1376 „ „ 0·0462 „ „ = 31·166 „
Im Mittel 31·03% Pb.

Werden einige Deci-Grm. Gallussäure-Aethylester mit verdünnter Natronlauge aus Glaskolben kleinster Dimension destillirt, so erhält man leicht noch nachweisbare Mengen Aethylalcohol. Der Körper B. in gleicher Weise behandelt, gab ein Destillat, welches die Jodoformprobe bestand (der Niederschlag war amorph), eine Bildung von xanthogensaurem Kali aber konnte nicht beobachtet werden.

Aus obigen Resultaten glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich die Chebulinsäure in alcoholischer Lösung durch Salzsäure in Gallussäure und eine Gerbsäure ähnliche Substanz gespalten hat, welche letztere keinen Ester bildet — wenigstens nicht unter den obwaltenden Umständen.

Spaltung vermittelst Schwefelsäure.

Wie schon mehrmals erwähnt, spaltet sich die Chebulinsäure in Gallussäure und Gerbsäure. Die Resultate des letzten Abschnittes bestätigen die Angabe Fridolin's. In der Hoffnung, auch die Gerbsäure durch Hydrolyse, d. h. die Chebulinsäure vollständig in Gallussäure umzuwandeln, habe ich bei 100° getrocknete Chebulinsäure mit Schwefelsäure verschiedener Concentration bestimmte Zeit im offenen Gefäss mit Rückflusskühler

gekocht. Die Zersetzung tritt bald ein, denn die abgekühlte Flüssigkeit bleibt klar. Es wurde immer ein Theil Chebulinsäure mit 50 Theilen der verdünnten Schwefelsäure zusammengebracht. Nach Beendigung des Kochens wurde die sauere Lösung mit Aether so lange ausgeschüttelt, als noch etwas gelöst wurde. Der Aether wurde alsdann verdunstet und der Rückstand getrocknet und gewogen. Er bestand aus Gallussäure [1]).

I. 0·5035 Grm. Chebulins. mit 5% Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht, gaben 0·2525 Grm. Gallussäure = 50·15%.

II. 0·5565 Grm. mit 10% H^2SO^4 6 Stunden gekocht, gaben 0·311 Grm. Gallussäure = 55·88%.

III. 0·7175 Grm. mit 12·5 % H^2SO^4 3 Stunden gekocht, gaben 0·4335 Grm. Gallussäure = 60·42%.

IV. 0·6818 Grm. mit 15% H^2SO^4 3 Stunden gekocht, gaben 0·4335 Grm. Gallussäure = 63·58%.

V. 0·6462 Grm. mit 20% H^2SO^4 3 Stunden gekocht, gaben 0·4477 Grm. Gallussäure = 69·28%.

Bei den Versuchen III—V musste die Zeit gekürzt werden, denn die Lösungen wurden dunkelbraun und es schied sich ein geringer schwarzer Niederschlag ab.

VI. 0·7736 Grm. mit 33 % H^2SO^4 3 Stunden gekocht, gaben 0·5075 Grm. Gallussäure = 65·60 %.

Die Lösung nahm bald eine tiefrothbraune Farbe an und es schied sich ein beträchtlicher schwarzbrauner Niederschlag ab, der nicht mit Ellagsäure identificirt werden konnte. Es ist naheliegend, dass bei der Hydrolyse mit so starker Säure sich hätte Ellagsäure bilden können.

---

1) Wurde Tannin 6 Stunden lang mit 10% Schwefelsäure gekocht, so fand ich fast seine ganze Menge als Gallussäure wieder.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die Chebulinsäure bei der Hydrolyse dem Tannin nicht analog verhält. Die grösste Ausbeute an Gallussäure wurde mit 20% tiger Schwefelsäure erhalten. Woraus der schwarzbraune Niederschlag besteht, und was sich aus dem Rest der Chebulinsäure gebildet hat, ist mir zur Zeit nicht möglich zu sagen. Wird die saure wässerige Lösung, nach Entfernung der Gallussäure, vom gelösten Aether befreit und mit Essigaether ausgeschüttelt, so hinterlässt dieser beim Verdunsten einen amorphen Rückstand.

Zum Schluss möchte ich einige Reductionsversuche der Chebulinsäure nicht unerwähnt lassen [1]). Ich stellte sie analog denen der Gallussäure und des Tannins an. Böttinger [2]) hat eine alcoholische Lösung von Gallussäure mit Natrium behandelt; nach Beendigung der Einwirkung mit Salzsäure versetzt, und das resultirende Product war nur Gallussäure in nicht ganz reiner Form. Tannin ebenso behandelt ergab c. 60% Gallussäure. Die Chebulinsäure in gleicher Weise mit Natrium behandelt, gab starkgefärbte Producte, die stets mit Eisenchlorid eine Tintenreaction lieferten. Daher wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen.

Eine Reduction der Gallussäure und des Tannins zu Salicyl- und Benzoesäure ist Guignet [3]) gelungen.

---

1) Zur Reduction ist meist eine grössere Menge Substanz nöthig, da sich oft viel Secundärzersetzungsproducte bilden. Ich muss gestehen, dass diese Versuche, sowie manche andere, durch Mangel an Chebulinsäure in unliebsamer Weise beeinflusst wurden, und dass es noch manche Lücke giebt, die spätere Untersuchungen ausfüllen müssen. Zwar giebt die Methode B. c. 3·5% Ausbeute, doch bin ich erst spät auf dieselbe gekommen, nachdem bereits ein grosser Theil des Untersuchungsmaterials verbraucht war.

2) Ann. der Chem. und Pharm. 258 (1890), pag. 252.

3) Compt. rend. CXIII., pag. 200.

Er lässt sowohl eine Mischung von Ammoniak und Zink einige Stunden bei 60°, als auch Zink und verdünnte Schwefelsäure einwirken, und erhält genannte Reductionsproducte, was vom theoretischen Standpunkte begreiflich erscheint. Trotz mehrfacher Versuche, nach den Angaben Guignets, gelang es mir nicht Benzoe- resp. Salicylsäure als Reductionsproducte der Gallussäure oder des Tannins mit Sicherheit nachzuweisen. Auch die Chebulinsäure konnte ich in gleicher Weise nicht reduciren, stets gab das Endproduct mit Eisenchlorid die Tintenreaction.

Inhalts-Verzeichniss.

	pag.
Einleitung	7
Darstellung der Chebulinsäure	11
Löslichkeitsbestimmung	15
Schmelzpunktsbestimmung	16
Verhalten gegen polarisirtes Licht	16
Molekulargewichtsbestimmung	18
Salze	20
Benzoyl-Verbindung	27
Phenylhydrazin-Verbindung	30
Einwirkung von Salzsäuregas in alcoholischer Lösung	33
Spaltung vermittelst Schwefelsäure	36
Thesen	40

Thesen.

1. Die Verordnung von Medicamenten in Pillenform ist nach Möglichkeit einzuschränken.
2. Die moderne Hygiene darf es verlangen, dass nur arsenfreie Farben im Textil-Gewerbe angewendet werden.
3. Der Vorschlag Thörner's, den Wassergehalt der Butter durch Zentrifugiren zu bestimmen, verdient Berücksichtigung.
4. Das Kefyr hat als Nahrungs- und Genussmittel noch zu wenig Verbreitung.
5. Auf eine Reinigung von Benzoyl-Verbindungen wird oft zu wenig Gewicht gelegt.
6. Die Bezeichnungen Tannin, Gerbsäure und Digallussäure werden häufig nicht genügend auseinandergehalten.